第30卷 第4期
2016 年 4 月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 30 No. 4
April 2016

漂珠/钡铁氧体复合材料的制备和吸波性能*

庞建峰[1,2] 黄文娟[1] 陆艳秋[1] 李 玲[1]
邱 泉[1] 马喜君[1,2] 谢兴勇[1,2]

1. 淮阴工学院化学工程学院 淮安 223003
2. 江苏省凹土资源利用重点实验室 淮安 223003

摘 要 采用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备出漂珠/钡铁氧体低密度磁性复合材料,用扫描电镜、热重-差热分析仪、X射线衍射仪、振动样品磁强计和矢量网络分析仪表征了样品的形貌、结构、电磁性能和吸波性能。结果表明:在漂珠表面形成的钡铁氧体包覆层厚度为5-15 nm,颗粒粒径均小于60 nm。复合材料由六角晶钡铁氧体、*α*-氧化铁及少量莫来石和石英组成,其磁性能随钡铁氧体与漂珠质量比的增大而增强。复合材料在2-18 GHz频段具有较好的介电损耗和磁损耗性能,当吸波材料厚度为1.5 mm、在14.2 GHz处反射损耗峰值为-29.2 dB,反射损耗小于-10 dB的带宽为4.5 GHz。

关键词 复合材料,钡铁氧,漂珠,电磁性能,吸波性能

分类号 TB34 文章编号 1005-3093(2016)04-0314-07

Preparation and Microwave Absorption Properties of Cenospheres-Barium Ferrite Composites

PANG Jianfeng[1,2**] HUANG Wenjuan[1] LU Yanqiu[1] LI Ling[1]
QIU Quan[1] MA Xijun[1,2] XIE Xingyong[1,2]

1. Faculty of Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223003, China
2. Jiangsu Province Key Laboratory of Palygorskite Science and Applied Technology, Huai'an 223003, China

*Supported by Scientific Research Fund of Huaiyin Institute of Technology No. HGB1402.
Manuscript received November 20, 2014; in revised form September 22, 2015.
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0517)83591096, E-mail: pangjf@hyit.edu.cn

ABSTRACT The magnetic composites with low density of cenospheres-barium ferrite were prepared by a sol-gel self-propagating combustion technology. The morphology, structure, electromagnetic properties and microwave absorption properties of the composite powders were characterized by the scanning electron microscope, thermogravimetry-differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, vibrating sample magnetometer and vector network analyzer. The results show that cenospheres were covered with barium ferrite coating of ca 5 nm to 15 nm in thickness. The size of barium ferrite coated particles is less than 60 nm. In addition, it is found that the composites are composed of barium ferrite, hematite, minor mullite and quartz, and the magnetic properties of the composite material could be enhanced with the increasing mass ratio of barium ferrite to cenospheres. Furthermore, the samples exhibit better dielectric loss and magnetic loss properties within a frequency range from 2 GHz to 18 GHz. The maximum reflection loss of the composite material of 1.5 mm in thickness reaches -29.2 dB at 14.2 GHz and the bandwidth for reflection loss of -10 dB is 4.5 GHz.

KEY WORDS composite, barium ferrite, fly ash cenospheres, electromagnetic properties, microwave absorption properties

现在,吸波材料已成为世界各国民用防电磁辐射和军用隐身技术领域的研究热点。钡铁氧体($BaFe_{12}O_{19}$)具有优异的硬磁性能、单轴磁晶各向异性且化学性质稳定、价格低廉,成为目前研究较多的吸波材料之一[1-5]。但是钡铁氧体的密度较大(5.29 g/cm^3),制成的单一成分吸收剂难以满足新型吸波材料的要求。从粉煤灰中分选出的漂珠(FACs)是一种性能稳定的球状颗粒,且其质轻、抗压强度高、耐磨性强及分散流动性好,在建材、冶金、化学、环保、航空航天等领域有良好的应用前

* 淮阴工学院校科研基金HGB1402资助项目。
2014年11月20日收到初稿;2015年9月22日收到修改稿。
本文联系人:庞建峰
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.692

景。以漂珠为基材, 在其表面包覆钡铁氧体颗粒, 有望制备出兼具漂珠和钡铁氧体特性的“薄、轻、宽、强”新型吸波材料。但是目前的研究多集中在微珠/铁氧体复合材料工艺参数优化及磁性能方面, 对其吸波性能鲜有报道。同时, 对漂珠表面未作任何处理直接进行包覆, 得到的材料磁性能和吸波性能均不甚理想。本文以漂珠为基材, 用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备漂珠/钡铁氧体, 研究钡铁氧体与漂珠质量比对磁性能及吸波性能的影响。

1 实验方法

1.1 漂珠/钡铁氧体复合材料的制备

实验用试剂: 漂珠, 硝酸银、酒石酸钾钠、硝酸钡、硝酸铁、柠檬酸、硝酸、氨水、3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)以及乙醇等均为分析纯。

将漂珠置于体积分数为10%的HNO_3溶液中清洗。在乙醇和超纯水混合溶剂中加入KH550, 搅拌后加入酸洗漂珠, 在75℃下磁力搅拌2 h; 过滤出漂珠, 乙醇清洗并烘干, 得到预处理漂珠。

将上述漂珠加入银氨溶液中, 搅拌10 min后再加入$C_4H_4KNaO_6{\cdot}4H_2O$溶液, 反应4 h后过滤出漂珠, 用超纯水清洗并烘干, 得到活化漂珠。

根据$BaFe_{12}O_{19}$化学成份配比, 将定量$Ba(NO_3)_2$和$Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$溶于超纯水中形成Ba^{2+}和Fe^{3+}混合液, 再加入$C_6H_8O_7{\cdot}H_2O$溶液, 控制Ba^{2+}∶Fe^{3+}∶柠檬酸摩尔比为1∶11.6∶13[6], 搅拌使其混合均匀。向混合液中滴加氨水, 调节pH值稳定在7.0左右, 形成前驱物溶液。将活化漂珠按一定质量比加入到上述前驱物溶液中, 超声后加热形成干凝胶。再将干凝胶点燃生成前驱物粉体, 将其研磨后在850℃煅烧2 h即得漂珠/钡铁氧体复合材料。为了考察钡铁氧体与漂珠质量比对材料晶体结构、磁性能及吸波性能影响, 取两者的比值分别为2∶8、3∶7和4∶6, 对应样品的编号为S1、S2和S3。在相同反应条件下制备纯$BaFe_{12}O_{19}$, 编号为S0。

1.2 测试和表征

用排水法测试样品密度; 用S-3400NII型扫描电镜(SEM)观察样品微观形貌; 用EX-250型能谱仪(EDX)分析样品成分; 用STA449C型热重-差示扫描量热仪(TG-DSC)分析样品结构、热性能及物理性质变化之间的关系; 用X’TRA型X射线衍射仪(XRD)分析样品物相组成; 用7304型振动样品磁强计(VSM)测试样品磁性能参数; 用E8363C型矢量网络分析仪(VNA)测试样品电磁参数。测试试样: 将待测粉体与环氧树脂E-44混匀(质量比为4∶1), 压制成外径7.0 mm, 内径3.0 mm, 厚度1.0−3.0 mm之间的同轴环形样品。

2 结果和讨论

2.1 复合材料的微观形貌、成分和密度

图1给出了漂珠表面包覆钡铁氧体的SEM和EDX图谱。可以看出, 包覆后漂珠表面比较粗糙, 包覆层均匀且呈网络状分布。也能观察到一些微小孔洞分布在包覆层中, 这可能是粉体在自蔓延燃烧过程中柠檬酸盐及水合物释放出CO_x、NO_x及H_2O等气体对包覆层造成冲击力所致。从图1(c)清晰可见, 漂珠表面由许多尺寸较小的片状颗粒组成, 还有部分颗粒团聚。其可能的原因是, 用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备的前驱物粉体处于微米级, 比表面能大, 具有较强的反应活性。经850℃高温热处理后更加剧了颗粒团聚。从EDX能谱图可明显看出包覆层中含有Ba、Fe和O元素, 并且Fe和O元素谱线强度比漂珠基体高出很多。

钡铁氧体颗粒均匀包覆在漂珠表面后, 可用下式计算钡铁氧体壳层理论厚度

$$t=\sqrt[3]{\frac{m_2\times\rho_1}{m_1\times\rho_2}+1}\times r_1-r_1 \tag{1}$$

其中t为包覆层理论厚度, r_1为漂珠平均半径, m_1和m_2分别为漂珠和钡铁氧体理论质量, ρ_1和ρ_2为漂珠和钡铁氧体密度, 分别为0.62 g/cm^{3}和5.29 g/cm^3, 得到钡铁氧体理论包覆层厚度(表1)。用排水法测试样品密度(表1), 可见复合粉体密度远低于钡铁氧体理论值, 表明引入漂珠大大降低了材料密度。

2.2 热重-差示扫描量热分析

图2给出了样品S3干凝胶热重-差热分析曲线。可见DSC曲线在130℃和150℃两处有吸热峰, 而TG曲线对应位置没有观察到失重现象, 表明这两处吸收峰应该为干凝胶熔融过程。在200−240℃区间DSC曲线在210℃出现尖锐放热峰, 对应TG曲线上质量损失约为78%, 表明积累足够能量后干凝胶从200℃发生分解并开始燃烧, 且在210℃时最为剧烈。燃烧反应发生的温度范围在40℃左右, 说明自蔓延燃烧过程可在短时间内快速完成。温度高于400℃后TG曲线几乎没有明显变化, 表明粉体的质量基本上稳定了。此外, DSC曲线在640℃附近有一个小吸热峰, TG曲线对应位置也有少许质量损失, 表明该温度附近有新物质形成或存在晶相转变。

2.3 物相分析

样品S3自蔓延燃烧产物及该产物在650℃、

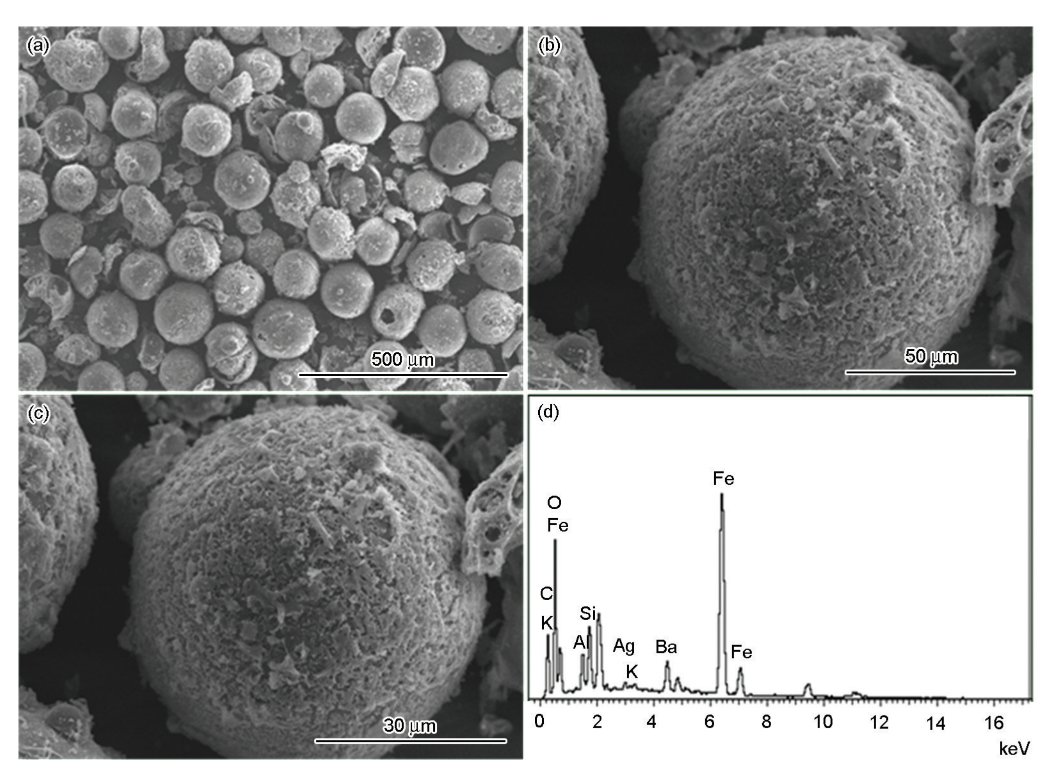


图1 漂珠/钡铁氧体复合粉体的SEM图谱和EDX图谱

Fig.1 SEM images of the FACs / barium ferrite at low magnification (a), (b); at high magnification (c) and EDX spectrum (d)

表1 样品S1、S2和S3的理论包覆层厚度及密度

Table 1 Coating thickness and density results of samples S1, S2 and S3

Samples	S1	S2	S3
Coating thickness / nm	5.56	8.39	13.6
Density / $g \cdot cm^{-3}$	1.94	2.53	3.11

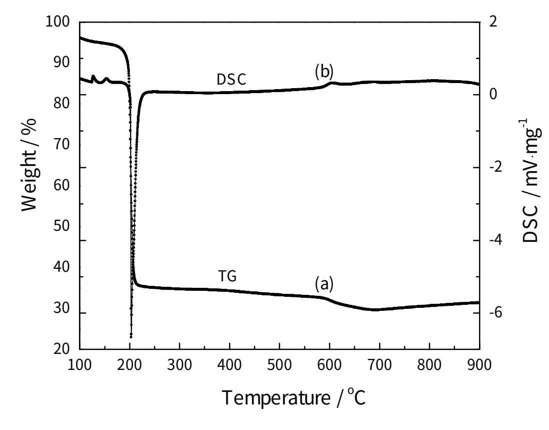


图2 样品S3干凝胶的热分析曲线

Fig.2 Dry gel thermal analysis patterns of sample S3 (a) TG and (b) DSC

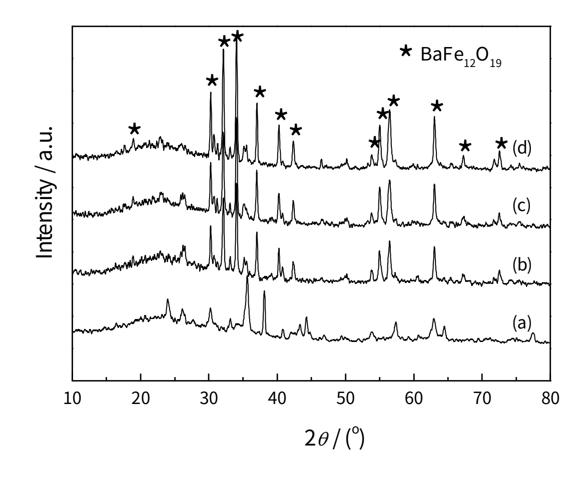


图3 样品S3在不同热处理温度的XRD图谱 (a) 自蔓延燃烧粉体及其在不同热处理温度处理2 h (b) 650℃, (c) 750℃, (d) 850℃

Fig.3 XRD patterns of sample S3 (a) auto- combustion powders and combustion powder with different calcining temperatures for 2 h (b) 650℃, (c) 750 and (d) 850℃

750℃和850℃高温热处理2 h后样品的XRD谱线, 如图3所示。可以看出, 自蔓延燃烧产物的组成主要为$BaCO_3$和γ-Fe_2O_3, 表明柠檬酸络合物在燃烧过程中发生了热分解反应, 生成$BaCO_3$和γ-Fe_2O_3等中间物质。该粉体在650℃热处理后其产物主要为$BaCO_3$和γ-Fe_2O_3、α-Fe_2O_3及微量$BaFe_2O_4$, 表明$BaCO_3$和γ-Fe_2O_3发生反应并产生$BaFe_2O_4$。温度为750℃时γ-Fe_2O_3和$BaFe_2O_4$反应生成六角晶$BaFe_{12}O_{19}$, 且α-Fe_2O_3衍射峰强度增强。当温度升至850℃时产物相中除了大量$BaFe_{12}O_{19}$外, 仍包含微量α-Fe_2O_3。上述结果表明, 自蔓延燃烧产物中的γ-Fe_2O_3, 一部分与$BaFe_2O_4$反应生成$BaFe_{12}O_{19}$, 其余部

分则转变为α-Fe_2O_3。根据文献[7, 8], γ-Fe_2O_3属立方结构, 与$BaFe_2O_4$结构相同, 在两者共存体系中容易反应生成$BaFe_{12}O_{19}$; α-Fe_2O_3则属三角晶系晶体结构, 是非磁性稳定化合物, 不能与$BaCO_3$反应生成$BaFe_2O_4$, 因此也不能生成$BaFe_{12}O_{19}$。而γ-Fe_2O_3又是α-Fe_2O_3的亚稳相, 在一定条件下可转化为α-Fe_2O_3。当自蔓延燃烧粉体在不同温度热处理时, 在燃烧过程中产生的γ-Fe_2O_3与$BaCO_3$反应生成$BaFe_2O_4$, 同时也有部分逐渐转化为稳定的α-Fe_2O_3相, 因此在XRD谱线中有$BaFe_{12}O_{19}$和α-Fe_2O_3两种晶体的峰。根据文献[9]γ-Fe_2O_3相转变温度为700℃, 结合图2 DSC曲线, 可认为640℃附近出现的吸热峰是γ-Fe_2O_3转变为α-Fe_2O_3过程中吸热所致。

图4给出了样品S1、S2、S3和S0在850℃热处理2 h的XRD图谱。可以看到, 随钡铁氧体与漂珠比的增大复合粉体中钡铁氧体衍射峰强度逐渐增加且峰形愈加尖锐, 表明漂珠表面形成的晶体晶型更加完整。根据Scherrer公式

$$D=\frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{2}$$

可计算出钡铁氧体晶粒大小, 其中D为钡铁氧体晶粒大小(nm); K为晶体形状因素, 其值为0.89; λ为衍射采用的放射源波长, 对于Cu靶其λ为0.15406 nm; θ为最强衍射峰衍射角(rad); β为最强衍射峰半峰宽(rad)。计算结果表明, 样品S1、S2、S3和S0钡铁氧体晶粒尺寸分别为37.7 nm、40.7 nm、54.1 nm和43.8 nm。有研究者[8]计算出六角晶钡铁氧体单畴颗粒的临界尺寸为460 nm, 本实验中钡铁氧体颗粒尺寸均小于60 nm为单磁畴结构。

2.4 静态磁性能

图5给出了S1、S2、S3和S0的磁滞回线, 由此得到饱和磁化强度(M_s)、剩余磁化强度(M_r)和矫顽力(H_c)等参数(表2)。由磁滞回线可看出, 样品均具有硬磁特性, 且磁滞回线内部面积随钡铁氧体与漂珠比增加而增大, 表明材料储存磁能的能力也随之增强。由表2可知, 复合材料的M_s、M_r及H_c均随钡铁氧体与漂珠比增加而增大。XRD分析结果表明, 漂珠/钡铁氧体主要由六角晶钡铁氧体、α-氧化铁及少量莫来石、石英组成; 材料组分构成中钡铁氧体是性能优异的硬磁性材料, 漂珠是非磁性物质, α-氧化铁则是弱铁磁性物质, 显然材料磁性能主要来源于钡铁氧体。因此随钡铁氧体与漂珠比的增大, 复合粉体M_s随粉体单位质量内钡铁氧体含量的增加而增大。此外, 磁性材料在磁化过程中同时有磁畴转动和畴壁移动两种物理变化, 当磁性颗粒尺寸小于临界尺寸时就只存在磁畴结构, 其磁化机制仅为磁畴转动。前文结果已表明, 钡铁氧体颗粒为单磁畴结构, 其磁化程度由颗粒各向异性和颗粒间的磁交互作用来决定。随钡铁氧体量在复合粉体中的增加磁性颗粒间的相互作用加强, 增强了颗粒之间的各向异性作用, 从而使复合粉体的H_c也呈现增大的态势。

2.5 动态电磁性能

图6(a)和6(b)分别给出了漂珠及S1、S2、S3和

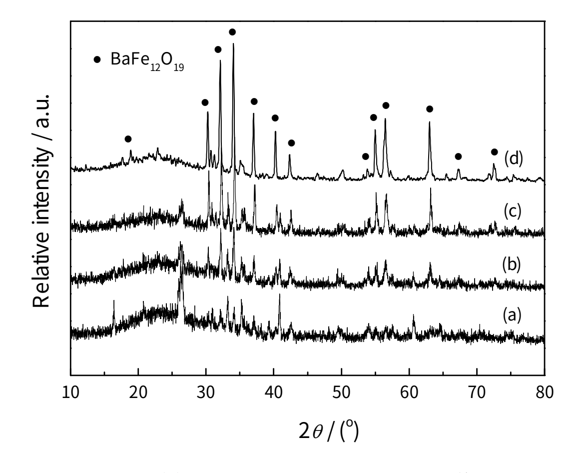


图4 样品S1、S2、S3和S0 XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of the samples (a) S1, (b) S2, (c) S3 and (d) S0

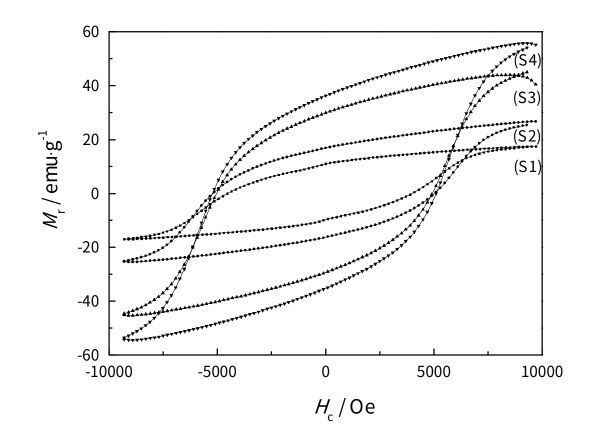


图5 样品S1、S2、S3和S0磁滞回线

Fig.5 Magnetic hysteresis loops of the samples (a) S1, (b) S2, (c) S3 and (d) S0

表2 样品S1、S2、S3和S0的磁性能参数

Table 2 Magnetic parameters of the samples (a) S1, (b) S2, (c) S3 and (d) S0

Samples	Saturation magnetization M_s / emu·g^{-1}	Remanence M_r / emu·g^{-1}	Coercivity H_c / Oe
S1	17.5	11.4	4541
S2	26.7	16.9	4937
S3	43.6	30.5	5239
S0	55.8	36.4	5536

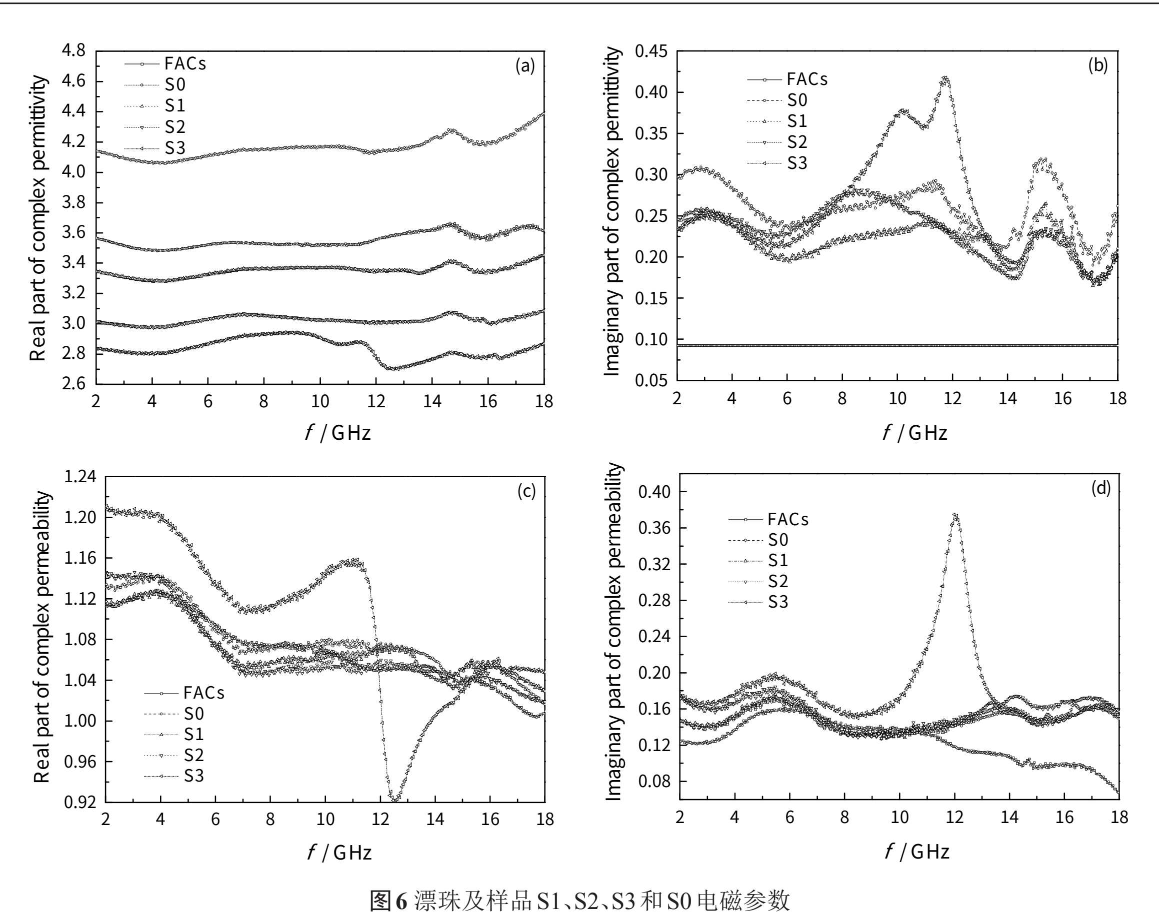


图6 漂珠及样品S1、S2、S3和S0电磁参数

Fig.6 Electromagnetic parameters of FACs and the samples S1, S2, S3 and S0 (a) ε', (b) ε'', (c) μ', (d) μ''

S0的复介电常数实部ε'和虚部ε''随频率变化的曲线。可以看出，在测试频段内S0的ε'最大，其次为漂珠，样品S1、S2和S3的ε'随漂珠量增加而降低。在图6(b)中，样品S1、S2、S3和S0的ε''在2.0-5.8 GHz、5.8-13.6 GHz及13.6-18.0 GHz频段内均出现介电损耗峰，分别位于3.1 GHz、11.4 GHz和15.3 GHz处。四个样品在2.0-5.8 GHz的介电损耗峰位置几乎相同，表明此频段的介电损耗主要由钡铁氧体粒子固有的电偶极子极化产生；在5.8-13.6 GHz及13.6-18.0 GHz频段的介电损耗峰是钡铁氧体包覆层极化或包覆层与漂珠之间的界面极化等损耗机制引起。

漂珠及S1、S2、S3和S0的复磁导率实部μ'和虚部μ''随频率变化曲线，如图6(c)和6(d)所示。在测试频段内，S1、S2和S3的μ'随频率增加呈不规律变化。与单相钡铁氧体相比，S3在11.0 GHz处出现明显的储能峰。S1、S2、S3和S0的μ''随频率增加总体呈先降低后升高趋势，在3.0-7.0 GHz和7.0-15.3 GHz频段出现两个磁损耗峰，其中在5.3 GHz处的损耗峰与单相钡铁氧体损耗峰位置相似，这是钡铁氧体的自然共振损耗引起；S3在12.1 GHz处的损耗峰值为0.37，此损耗峰可能是漂珠与钡铁氧体的共同作用产生的。

2.6 微波吸收性能和吸波机理分析

图7给出了S1、S2、S3和S0在不同厚度的反射损耗曲线，表3列出了最低反射损耗(RL)、匹配厚度(d_m)、匹配频率(f_m)及-10 dB吸收带宽等参数。可以看出，每条反射损耗曲线至少有两个吸收峰，原因是漂珠/钡铁氧体兼具介电损耗和磁损耗共同特性。S1、S2和S3的最低反射损耗值随材料中钡铁氧体量的增加而降低；三个样品的匹配厚度均为1.5 mm，匹配频率移向低频，均具有较强的吸波性能。比较而言，S3吸波效果更优，不仅反射损耗峰值最低(−29.2 dB)，且厚度薄(1.5 mm)、−10 dB吸收频段最宽(4.5 GHz)。

制备的漂珠/钡铁氧体复合材料具有良好的吸波性能，主要原因有：(1)钡铁氧体与漂珠复合在电磁特性上有一定互补性。钡铁氧体为磁性材料，具有磁损耗和介电损耗两种功能；漂珠为非磁性材料，其引入可显著提高复合材料的介电损耗(图6(b))。(2)复合材料的“核壳”结构及漂珠中空结构对吸波性能有贡献。当电磁波入射至材料表面时小部分被反射，其余大部分以折射方式进入钡铁氧体包覆层-壳层，其中部分被反射回壳层并在传播过程中逐渐衰减，还有部分以折射方式进入漂珠-核层。进入漂珠内部的电磁波在空腔内继续发生反射甚至多次反

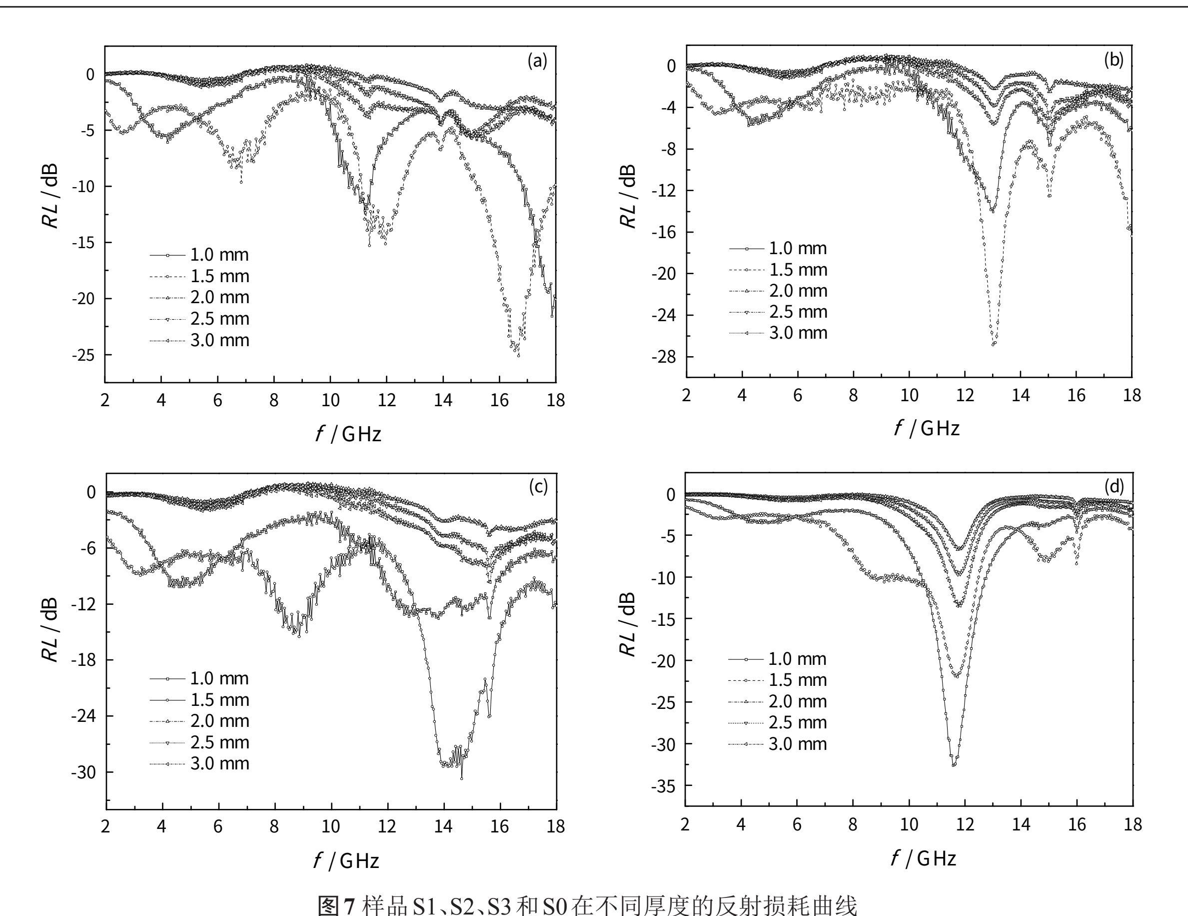


图 7 样品 S1、S2、S3 和 S0 在不同厚度的反射损耗曲线

Fig.7 Frequency dependence of reflection loss for the composites at different thickness (a) S1, (b) S2, (c) S3 and (d) S0

表 3 复合粉体的微波吸收性能

Table 3 Microwave absorption properties of the composites

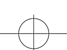
Samples	f_m / GHz	d_m / mm	Minimal RL / dB	Bandwidth*/GHz
S1	16.6	1.5	-24.6	2.7
S2	13.0	1.5	-26.6	1.6
S3	14.2	1.5	-29.2	4.5
S0	11.6	1.0	-32.6	2.4
S0	11.7	1.5	-21.8	3.5

* For RL≤-10 dB

射和折射, 大部分电磁波被吸收和衰减后, 其余电磁波才会通过钡铁氧体壳层进入自由空间。这表明, 电磁波在核壳材料中的传播历程比在单相钡铁氧体中要复杂。此外, 漂珠的中空结构对电磁波具有散射作用, 其核层折光指数远低于壳层折光指数, 有可能对微波电磁场产生“黑洞”效应而提高材料吸波效果。(3)钡铁氧体与漂珠间的界面效应对吸波性能有贡献。有学者认为, 核壳之间的界面容易发生界面极化弛豫现象使材料介电损耗增加, 即在核壳界面微区会发生介电弛豫损耗而使材料吸波能力增强[10-14]。对于本文实验中的漂珠/钡铁氧体复合材料, 第一介电损耗峰值为0.42, 远高于单相钡铁氧体峰值0.23, 其原因可能是核壳界面介质内部粒子在电磁波作用下发生了界面极化, 提高了复合材料的介电损耗。此外, 还有核壳界面的磁交换耦合作用。磁交换耦合的影响范围一般为纳米数量级, 其强弱程度与晶粒耦合度和晶粒尺寸密切相关。晶粒界面间的直接耦合越多, 晶粒越小, 界面的交换作用越强[15-17]。本文实验中复合材料壳层的钡铁氧体粒子尺寸约为45 nm, 晶粒非常细小, 因此在核壳界面及磁性晶粒之间也可能发生磁交换耦合作用。

3 结　论

1. 以漂珠为基材, 用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法可



制备漂珠/钡铁氧体低密度磁性复合材料。钡铁氧体包覆层厚度为5-15 nm, 颗粒尺寸为30-60 nm。复合材料由六角晶钡铁氧体、α-氧化铁及少量莫来石和石英组成, 其磁性随钡铁氧体与漂珠质量比增加而增强, M_s、M_r和H_c最大值分别为43.6 emu/g、30.5 emu/g和5239 Oe。

2. 复合材料对电磁波的反射损耗随着钡铁氧体与漂珠质量比的增大而增强。当钡铁氧体与漂珠质量比为4∶6、吸波层厚度为1.5 mm、频率为14.2 GHz时吸收峰值为-29.2 dB, 反射损耗小于-10 dB的带宽为4.5 GHz。漂珠与钡铁氧体在电磁特性上互补、复合材料的"核壳"结构及漂珠中空结构和漂珠与钡铁氧体之间的界面效应均对材料的吸波性能有贡献。

参 考 文 献

1 H. Zheng, M. G. Han, J. X. Deng, L. Zheng, J. Wu, L. J. Deng, H. B. Qin, Synthesize of barium ferrite nanowire array by self-fabricated porous silicon template, Applied Surface Science, **311**, 672 (2014)

2 X. Tang, Y. G. Yang, Surface modification of M-Ba-ferrite powders by polyaniline: Towards improving microwave electromagnetic response, Applied Surface Science, **255**, 9381(2009)

3 M.Manikandan, C. Venkateswaran, Effect of high energy milling on the synthesis temperature, magnetic and electrical properties of barium hexagonal ferrite, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **358**, 82(2014)

4 Y. Y. Meng, M. H. He, Q. Zeng, D. L. Jiao, S. Shukla, R. V. Ramanujan, Z. W. Liu, Synthesis of barium ferrite ultrafine powders by a sol – gel combustion method using glycine gels, Journal of Alloys and Compounds, **583**, 220(2014)

5 MENG Jinhong, CHEN Weihong, LIU Yu, SUN Jie, CAO Xiaohui, WANG Wenjv, YU Mingxun, Synthesis of the plate-shaped barium ferrite by the second chemical co-precipitation method and investigation of the magnetic properties, Chinese Journal of Materials Research, **26**(1), 107(2012)
(孟锦宏, 陈威宏, 刘 宇, 孙 杰, 曹晓晖, 王文举, 于名讯, 二次化学共沉淀法制备片状钡铁氧体的形成历程及磁性能研究, 材料研究学报, **26**(1), 107(2012))

6 G. H. Mu, X. F. Pan, N. Chen, K. K. Gan, M. Y. Gu, Preparation and magnetic properties of barium hexaferrite nanorods, Materials Research Bulletin, **43**, 1369(2008)

7 W. Zhong, W.Ding, N. Zhang, Y. Du, Q. Yan, J. Hong, Key step in synthesis of ultrafine BaFe12O19 by sol-gel technique, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **168**, 196(1997)

8 LEI Jun, DAI Honglian, MAO Enliang, XIAO Feng, LI Shipu, Preparation and surface modification of spherical nano-$BaFe_{12}O_{19}$, Journal of the Chinese Ceramic Society, **38**, 2289(2010)
(雷 军, 戴红莲, 毛恩亮, 肖 峰, 李世普球形纳米$BaFe_{12}O_{19}$的制备及表面改性, 硅酸盐学报, **38**, 2289(2010))

9 NIU Xingshu, XU Hong, XU Jiaqiang, Preparation and properties of nanocrysta γ-Fe_2O_3, Chinese Journal of Materials Research, **15**, 593(2001)
(牛新书, 徐茳, 徐甲强, 纳米γ-Fe_2O_3的合成及气敏性能, 材料研究学报, **15**, 593(2001))

10 X. F. Zhang, X. L. Dong, H. Huang, Y. Y. Liu, W. N. Wang, X. G. Zhu, B. Lv, J. P. Lei, C. G.Lee, Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules, Applied Physics Letters, **89**, 053115(2006)

11 C. H. Peng, H. W. Wang, S. W. Kan, M. Z. Shen, Y. M. Wei, S. Y. Chen, Microwave absorbing materials using Ag-NiZn ferrite core-shell nanopowders as fillers, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **284**, 113(2004)

12 R. C. Che, C. Y. Zhi, C. Y. Liang, Fabrication and microwave absorption of carbon nanotubes/$CoFe_2O_4$ spinel nanocomposite, Applied Physics Letters, **88**, 033105(2006)

13 R. C. Che, L. M. Peng, X. F. Duan, Q. Chen, X. L.Liang, Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes, Advanced Materials, **16**, 401(2004)

14 H. M. Xiao, X. M. Liu, S. Y. Fu. Synthesis, magnetic and microwave absorbing properties of core-shell structured $MnFe_2O_4/TiO_2$ nanocomposites, Compounds Science Technology, **66**, 2003(2006)

15 FENG Weicun, GAO Ruwei, HAN Guangbing, ZHU mingGang, LI Wei, Exchange-coupling interaction and effective anisotropy of NdFeB nanocomposite permanent magnetic materials, Acta Physica Sinica, **53**, 3171(2004)
(冯维存, 高汝伟, 韩广兵, 朱明刚, 李 卫, NdFeB纳米复合永磁材料的交换耦合相互作用和有效各向异性, 物理学报, **53**, 3171 (2004))

16 G. B. Han, R. W. Gao, S. Fu, W. C. Feng, H. Q. Liu, W. Chen, W. Li, Y. Q. Guo, Effective anisotropy between magnetically soft and hard grains in nanocomposite magnets, Applied Physics A: Materials Science and Processing, **81**, 579(2005)

17 H. Kato, M. Ishizone, T. Miyazaki, K. Koyama, H. Nojiri, M. Motokawa, High-frequency ferromagnetic resonance in $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$-Fe nanocomposite films, Magnetics, 2001, **37**, 2567(2001)

